УДК 541.182 : 537 : 532.696

ТЕОРИЯ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ДИСПЕРСИИ ЗАРЯЖЕННЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

1. ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ПУАССОНА — БОЛЬЦМАНА

Жарких Н. И., Шилов В. Н.

В работе предложен ячеечный метод вычисления уравнения состояния дисперсии (зависимости расклинивающего давления от объемной доли частиц), стабилизированной отталкиванием перекрывающихся двойных слоев. Обсуждается соотношение ячеечного метода с другими способами вычисления расклинивающего давления.

Постановка задачи. Традиционная постановка задач в теории устойчивости коллоидов [1—4] такова: две коллоидные частицы сталкиваются в процесс броуновского движения. Необходимо вычислить силу взаимодействия между этими частицами и вероятность образования агрегата при столкновении. Эти задачи возникают при анализе агрегативной устойчивости разбавленных дисперсий. Другой тип задач связан с вычислением расклинивающего давления и анализом устойчивости в концентрированных дисперсных системах. Задачи такого типа возникают при изучении периодических коллоидных структур [5], динамических мембран [6].

В концентрированной дисперсии сила взаимодействия между двумя частицами сильно зависит от расположения соседних частиц. Это означает, что нельзя ввести некий универсальный потенциал взаимодействия двух частиц и полную потенциальную энергию дисперсии представить в виде суммы двухчастичных потенциалов по всевозможным парам частиц (подобно тому, как выражается потенциальная энергия газа молекул). Поэтому наиболее важной характеристикой устойчивости концентрированной дисперсии является уравнение состояний — функция, связывающая расклинивающее давление в системе коллоидных частиц с их объемной долей. В отличие от потенциала или силы взаимодействия двух частиц уравнение состояния (иначе его можно назвать изотермой) — статистическая характеристика системы, заведомо содержащая не две, а очень большое количество частиц.

В данной работе мы рассмотрим систему одинаковых заряженных сферических частиц радиуса Q, погруженных в водный раствор 1—1-валентного электролита с концентрацией C_0. Пренебрежем силами притяжения между частицами (силами Ван-дер-Ваальса). Тогда частицы будут только отталкиваться за счет перекрытия их диффузных атмосфер. Если дисперсию заключить в некоторый заданный объем, частицы в ней будут стремиться разойтись на максимальные расстояния. В результате частицы будут располагаться в узлах кубической гранецентрированной решетки (или эквивалентной ей в энергетическом отношении гексагональной решетки) и образуется периодическая коллоидная структура (ПКС) с ограниченным объемом [5]. Поскольку между частицами действуют только силы отталкивания, то с ростом объемной доли частиц (обозначим ее α) расклинивающее давление будет расти и полученная ПКС будет термодинамически устойчива. Учет теплового движения частиц ведет к разрыхлению ПКС: если заданный объем достаточно велик (а расклинивающее давление достаточно мало), то понижение свободной энергии при образовании ПКС может быть так мало, что тепловые флуктуации смогут существенно нарушить дальний порядок в решетке («плавление» ПКС). В данной работе мы, однако, пренебрежем влиянием теплового движения на свойства концентрированной дисперсии.

Общие формулы для расклинивающего давления. Поскольку мы хотим вычислить давление, связанное только с электростатическим взаимодействием частиц, то необходимо найти только ту часть свободной энергии дисперсии, которая обусловлена зарядом частиц. Это просто сделать, рассматривая процесс зарядки первоначально нейтральной дисперсии от внешнего источника тока (рис. 1). Все частицы, находящиеся внутри сферической оболочки, соединены с одним полюсом источника. Если при замыкании ключа *1* (ключ *2* разомкнут) в цепи переносится заряд dQ, то изменение свободной энергии составит

$$dF = \varphi dQ$$

где φ — потенциал частиц. (Объем системы в процессе заряжения не меняется.) Полная свободная энергия, связанная с зарядом, равна

$$F = \int_0^{Q_0} \varphi \, dQ \tag{1}$$

где Q_0 — полный заряд, сообщенный системе.

Чтобы вычислить давление p, необходимо разомкнуть ключ *1*, замкнуть ключ *2*, подключающий схему, обеспечивающую характерную для данной системы связь заряда с

потенциалом. Назначение этой схемы в нашем мысленном эксперименте — смоделировать двойной слой, находящийся при постоянном потенциале (тогда схема 3 должна представлять собой источник напряжения) при постоянном заряде (тогда схема 3 представляет собой просто разрыв в цепи) или какой-либо другой механизм формирования двойного слоя (например, соответствующий заданной константе диссоциации ионогенных групп частицы; в таком случае схема 3 должна быть сложным нелинейным элементом). Воспользуемся формулой для дифференциала свободной энергии [7]

$$dF = -pdV + \varphi dQ$$

которую можно переписать в виде

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_T + \varphi \frac{\partial Q}{\partial V}\Big|_T \qquad (2)$$

Здесь V — объем дисперсии, F — свободная энергия, вычисленная по формуле (1). Формула (2) — общее термодинамическое соотношение, позволяющее рассчитать давление

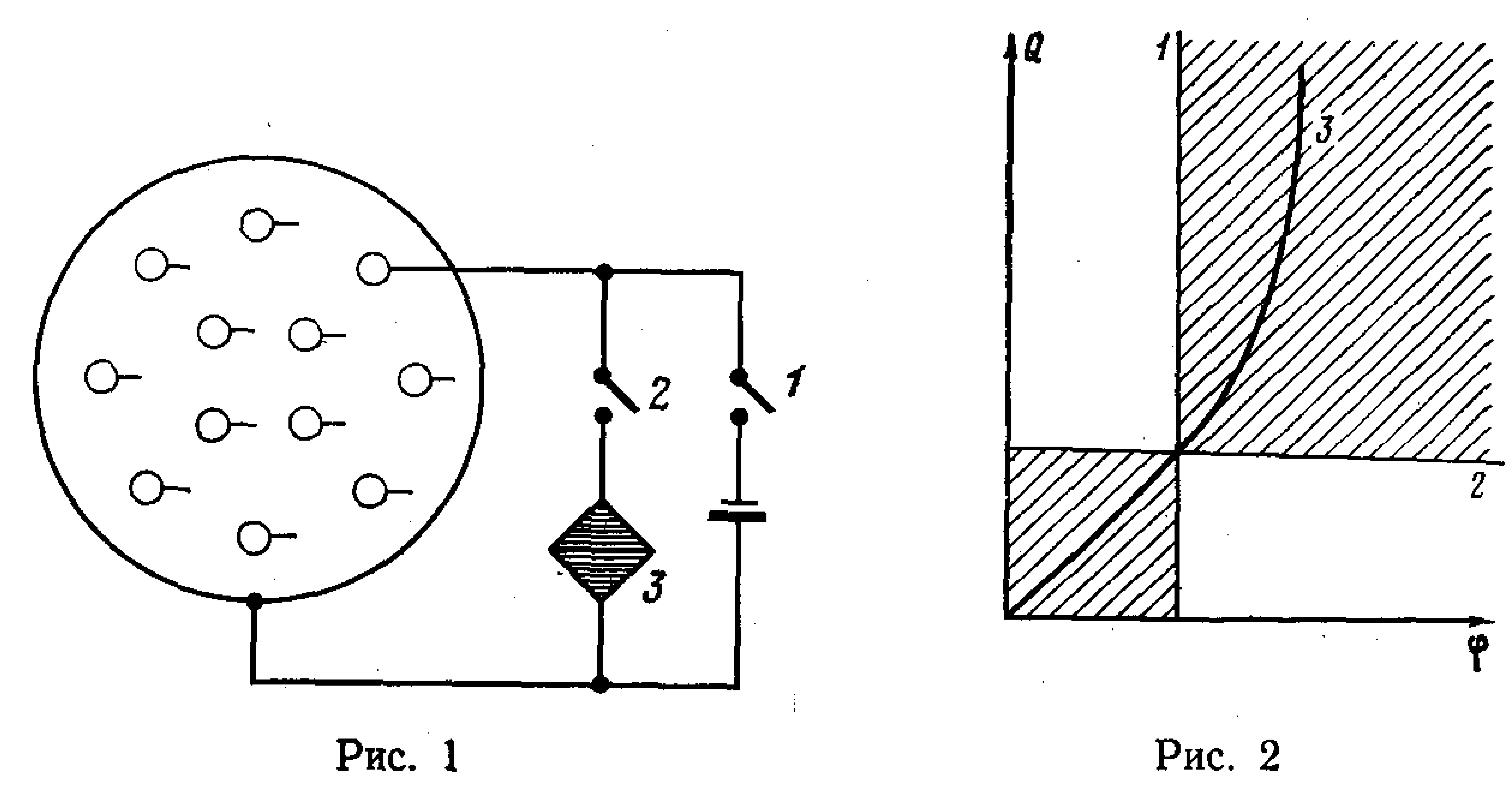


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Эквивалентная схема концентрированной дисперсии заряженных частиц, используемая при выводе формул для свободной энергии и расклинивающего давления

Рис. 2. Диаграмма связи заряда дисперсии с ее потенциалом, используемая при анализе термодинамической устойчивости ДС (на рис. 1, 2 пояснения в тексте)

при любом способе распределения зарядов в системе (в частности, наличие второго члена в (2) позволяет вычислить p, если при изменении объема дисперсии меняется ее заряд).

Каждый конкретный механизм формирования двойного слоя (ДС) приводит к определенной зависимости заряда от потенциала:

$$Q = Q(\varphi, V, \ldots) \qquad (3)$$

для нахождения которой необходимо решить уравнение Пуассона — Больцмана с определенными граничными условиями.

Общие термодинамические соображения позволяют наложить некоторое ограничение на вид функции (3). Будем откладывать по осям координат рис. 2 заряд и потенциал, которые изменяются с изменением неких других характеристик системы (например, объема, концентрации и состава электролита). Тогда любая кривая вида (3), соответствующая реальному механизму формирования ДС, должна лежать в пределах заштрихованных квадрантов (в которых емкость $c = dQ/d\varphi > 0$). Если дифференциальная емкость $dQ/d\varphi$ отрицательна, то система термодинамически неустойчива [7, § 21] (электрическая емкость, как и теплоемкость,— вторая производная свободной энергии, которая в тепловом равновесии должна быть положительна). Края заштрихованной области на рис. 2 соответствуют постоянству потенциала (прямая *1*) или постоянству заряда (прямая *2*). Поэтому эти режимы формирования ДС можно считать предельными случаями для всех возможных видов уравнения (3). Далее мы будем изучать эти предельные случаи.

В случае $Q = \text{const}$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{T,Q} \qquad (4)$$

в случае $\varphi = \text{const}$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}\bigg|_{T,\varphi} + \varphi\frac{\partial Q}{\partial V}\bigg|_{T,\varphi} \qquad (5)$$

Выражения (1), (3)—(5) позволяют вычислить уравнение состояния дисперсии. Явный вид уравнения состояния зависит от модели ДС. В дальнейшем будем считать, что ДС имеет чисто диффузное строение. В таком случае для получения зависимости вида (3) необходимо решать уравнение Пуассона — Больцмана:

$$\Delta\Phi = -\frac{4\pi\mathscr{F}C_0}{\varepsilon}\left(\exp\left(-\widetilde{\Phi}\right) - \exp\left(\widetilde{\Phi}\right)\right) \qquad (6)$$

где C_0 — нормальная концентрация электролита, ε — диэлектрическая проницаемость растворителя, Φ — потенциал ДС (символом

$$\Phi = \frac{RT}{\mathscr{F}}\widetilde{\Phi}$$

будет обозначать поле электростатического потенциала в отличие от величины φ — значения этого потенциала на поверхности частицы).

Краевые условия для уравнения (6) имеют вид

$$\frac{\partial\Phi}{\partial n}\bigg|_S = 0 \qquad (7)$$

$$f_1\left(\Phi, \frac{d\Phi}{dn}\right)\bigg|_{S_i} = 0 \qquad (8)$$

(S — поверхность объема, ограничивающего дисперсию, S_i — поверхность i-й частицы). Условие (7) обеспечивает электронейтральность дисперсии в целом, условие (8) — связь между зарядом и потенциалом поверхности, характерную для данного механизма образования ДС. В качестве явного вида функции f_1 будем использовать либо

$$\Phi\,|_{S_i} \equiv \varphi = \text{const} \qquad (9)$$

либо

$$\frac{\partial\Phi}{\partial n}\bigg|_{S_i} \equiv -\frac{Q}{\varepsilon a^2} = \text{const} \qquad (10)$$

Ячеечный метод решения уравнения Пуассона — Больцмана. Для решения краевой задачи (6), (7), (9), (10) можно использовать различные методы. Например, можно разложить потенциал в ряд Фурье — Бесселя по сферическим гармоникам и вычислять несколько первых членов этого ряда. Этот метод даже в дебаевском приближении приводит к очень громоздким выкладкам; кроме того, необходимость усечения ряда приводит к ограничению области применимости такого подхода большими значениями $\varkappa h$ ($\varkappa$ — обратная дебаевская длина, h — зазор между частицами; практически $\varkappa h \geqslant 1$). В данной работе для решения уравнения (6) предлагается ячеечный метод, позволяющий значительно упростить вычисления и получить выражение, аппроксимирующее истинное уравнение состояния (по крайней мере качественно) при всех значениях объемной доли и сильном перекрытии двойных слоев соседних частиц. Сильное перекрытие в данном случае означает, что могут перекрываться дебаевские атмосферы не только ближайших, но и удаленных соседей. В случае тонкого ДС не сильное перекрытие в указанном смысле невозможно; тут ячеечная модель неприменима и следует пользоваться теорией ДЛФО [1, 2].

В применении к данной задаче идея ячеечного метода состоит в том, что сложную для вычислений систему краевых условий (7), (9) или (7), (10) можно заменить такими же по виду краевыми условиями на поверхности каждой элементарной ячейки ПКС (т. е. под поверхностью S в (7) следует понимать поверхность элементарной ячейки). Тогда отдельные ячейки становятся независимыми и найдя потенциал внутри одной ячейки, можно продолжить его периодически (с периодом решетки ПКС) на весь объем дисперсии. Физически такая замена краевых условий оправдана тем, что в ПКС все ячейки одинаковы и условие электронейтральности выполняется не только для дисперсии в целом, но и для каждой ячейки отдельно. Поэтому для ПКС такая модификация краевых условий является точной.

Далее заменим приближенно точный многогранник элементарной ячейки сферой с объемом, равным объему ячейки (радиус этой сферы равен $b = a\alpha^{-1/3}$). Тогда краевые

условия примут вид:

$$\left.\frac{\partial \Phi}{\partial r}\right|_{r=b} = 0 \qquad (11)$$

$$\Phi|_{r=a} = \varphi \qquad (12)$$

или

$$\left.\frac{\partial \Phi}{\partial r}\right|_{r=a} = -\frac{Q\mathcal{F}}{\varepsilon RTa^2} \qquad (13)$$

Решение краевой задачи (6), (11)—(13) уже не представляет большого труда. В последующих работах мы найдем это решение для малых (приближение Дебая) и умеренных (приближение Гронвелла — Ла-Мера — Сандведа) поверхностных потенциалов и обсудим полученные уравнения состояния.

В заключение отметим, что возможен иной подход к вычислению уравнения состояния — прямой расчет конфигурационного интеграла системы при помощи Монте-Карло или какого-либо приближенного метода [8]. При таких расчетах надо исходить из некого явного выражения для потенциала взаимодействия двух частиц. Как отмечалось во введении, при сильном перекрытии ДС соседних частиц парный потенциал не является исчерпывающей характеристикой взаимодействия и применение ячеечного метода может существенно дополнить наши представления о свойствах ПКС.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дерягин Б. В., Ландау Л. Д.* Ж. эксперим. и теор. физики, 1941, т. 11, № 7—8, с. 802.
2. *Дерягин Б. В., Ландау Л. Д.* Ж. эксперим. и теор. физики, 1945, т. 15, № 11, с. 663.
3. *Vervey E. J. W., Overbeek J. Th. G.* Theory of Stability of Liophobic Colloids. Amsterdam: Elsevier, 1948. 430 p.
4. *Frens G.* Faraday Disc. Chem. Soc., 1978, № 65, p. 146.
5. *Ефремов И. Ф.* Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971, 190 с.
6. *Духин С. С., Князькова Г. В.* Коллоидн. ж., 1980, т. 42, № 1, с. 31.
7. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
8. *Megen W. van Snook I.* J. Colloid Interface Sci., 1976, v. 57, № 1, p. 40.

Институт коллоидной химии
и химии воды АН УССР, Киев

Поступила в редакцию
19.II.1981

THEORY OF DISJOINING PRESSURE IN A CONCENTRATED DISPERSION OF CHARGED SPHERICAL PARTICLES

I. CELLULAR MODEL FOR SOLUTION OF POISSON-BOLTZMANN'S EQUATION

Zharkikh N. M., Shilov V. N.

Summary

A cellular method has been suggested for calculating the equation of state of the dispersion (dependence of disjoining pressure on the bulk proportion of particles) stabilized by the repulsion of overlapping double layers. Relationship of the cellular method with other method for calculation of disjoining pressure is discussed.